

im Aethylenoxyd gebunden ist; vielleicht liegt auch ein Fall von Polymerie vor.

Ob die sauren Eigenschaften des β -Anilids auf das Vorhandensein einer Hydroxyl-Gruppe zurückzuführen sind, lasse ich vorläufig dahingestellt; ich hoffe diese Frage durch Spaltung der Aetherarten entscheiden zu können.

281. A. W. Hofmann: Zur Geschichte der Pyridinbasen.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLVIII; vorgetragen vom Verf.]

Am Schluss einer kleinen Abhandlung über das Coniin, welche ich der Gesellschaft vor einigen Monaten mitgetheilt habe ¹⁾, wurde bereits darauf hingewiesen, dass ich die glatte Spaltung, welche Piperidin und Coniin bei der erschöpfenden Behandlung mit Jodmethyl gezeigt hatten, auch an anderen Basen erproben wolle. Da Piperidin und Coniin beide der Reihe der secundären Amine angehören, so erschien es erwünscht, tertiäre Amine in den Kreis der Forschung zu ziehen, und unter diesen boten sich zunächst die Pyridin- und Chinolinbasen, als ein besonderes Interesse beanspruchend.

Ich will schon heute einige Beobachtungen über das Pyridin und seine Homologen mittheilen. Eine eingehendere Untersuchung dieser merkwürdigen Substanzen ist mir durch die Güte des Hrn. Dr. Gustav Krämer möglich geworden, welcher dieselben in der unter seiner Leitung stehenden Theerproductenfabrik des Hrn. Julius Rütgers in Erkner im Zustande vollendeter Reinheit erhalten hat. Seiner Güte verdanke ich sehr erhebliche Mengen Pyridin und seiner Homologen.

Dass sich das Pyridin, wie die Pyridinbasen im Allgemeinen, direct mit den Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden verbindet, weiss man aus den umfassenden Untersuchungen Anderson's ²⁾ über diese Reihe von Basen. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind von Anderson mit Sorgfalt untersucht worden; auch habe ich seiner eingehenden Beschreibung nichts hinzuzufügen.

Ueber die den genannten Jodiden entsprechenden Hydroxyde hat Anderson nur wenig mitgetheilt; er giebt nur an, dass sie, wesentlich verschieden von den Hydroxyden des Tetramethyl- und Tetraäthyl-Ammoniums, äusserst leicht zersetzbar sind und beim Erwärmen stechend riechende basische Producte liefern, unter denen sich primäre Alkylbasen (Aethylamin) nachweisen lassen.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 705.

²⁾ Anderson, Ann. Ch. Pharm. XCIV, 358.

Beim eingehenden Studium der Wärme auf die genannten Hydroxyde habe ich nun alsbald gefunden, dass die Spaltung derselben weit entfernt ist, in derselben Glätte und Einfachheit zu verlaufen, wie die entsprechende Umbildung der Hydroxyde des Methylpiperyl- und Methylconylammoniums. Als Fortsetzung der früheren Untersuchung aufgefasst, haben daher die hier zu beschreibenden Versuche nur geringe Ausbeute geliefert; auch würde ich mich kaum entschlossen haben die Arbeit, welche nach den verschiedensten Seiten hin fragmentarisch geblieben ist, zu veröffentlichen, wenn ich nicht eine längere Ferienreise beabsichtigte, welche die Versuche auf einige Zeit unterbrechen wird.

Einwirkung der Wärme auf Methylpyridylammoniumhydroxyd.

Wird eine verdünnte wässrige Lösung von Methylpyridyljodid mit Silberoxyd entjodet, so entsteht eine kaum gefärbte stark alkalische Flüssigkeit, welche das Hydroxyd enthält, und aus der sich sämtliche Salze des Methylpyridylammoniums darstellen lassen. Schon bei gelindem Abdampfen aber bräunt sich diese Flüssigkeit, bis sich zuletzt eine dunkelbraun gefärbte amorphe Masse ausscheidet; gleichzeitig entwickelt sich ein farbloser Dampf, der sich durch einen Kühler zu farblosen, auf Wasser schwimmenden Oeltropfen verdichten lässt. Dieses Oel hat einen nicht unangenehmen aber in höchstem Grad stechenden Geruch, der entfernt an den der Senföle und Isocyantrile erinnert. Wird die Destillation weiter fortgesetzt, so wird der braune ulminartige Rückstand in der Retorte zerlegt, es entsteht eine reichliche Menge basischer Producte, welche zwischen 150° und 300° sieden, und es bleibt eine aufgeblasene Kohle zurück.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Methylpyridylammoniumjodid.

Als man statt der durch Silberoxyd in Freiheit gesetzten Ammoniumbase ein Gemenge des Jodids mit Kaliumhydroxyd der Destillation unterwarf, wurden ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet. Bei allen späteren Versuchen wurde daher, der grösseren Einfachheit wegen, dieser letztere Weg eingeschlagen.

Es war zunächst von Interesse, die heftig riechende Materie zu isoliren, welche sich leider in verhältnissmässig geringer Menge bildet. Das folgende Verfahren liefert dieselbe ganz sicher und regelmässig, aber stets in nur minimaler Ausbeute.

Trockenes Methylpyridylammoniumjodid wird mit dem doppelten Gewichte gepulverten Kalihydrats gemengt und in einer kleinen Retorte — man verarbeitet zweckmässig etwa 10 g Jodid — mit so viel Wasser übergossen, dass ein dickflüssiger Brei entsteht. Schon nach einigen Augenblicken erfolgt eine kräftige Reaction, und aus der zunächst gelb und dann tiefbraun gewordenen Masse entwickeln sich

stechende Dämpfe, welche sich zu farblosen oder nur wenig gefärbten, in Wasser fast unlöslichen Oeltropfen verdichten.

Wenn die Wärmeentwicklung erlahmt, erwärmt man mit einer Gasflamme, allein nur so lange, als sich noch Wasserdämpfe entwickeln. Würde man weiter erhitzen, so begänne in zweiter Phase die Zersetzung des braunen Rückstandes, und das riechende Product wäre stark mit anderweitigen Körpern verunreinigt. Das wässerige Destillat mit dem Oele hat eine stark alkalische Reaction, welche dem neuen Körper angehört, aber theilweise doch auch von einer kleinen Menge überdestillirten Pyridins herrührt. Letzteres kann ohne besonderen Verlust durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt werden. Das durch einen Scheidetrichter von dem Wasser getrennte Oel braucht nunmehr nur noch von anhängendem Wasser befreit zu werden. Dies geschieht mittels eines Kalistabes, den man mit dem Oel auf 100° erhitzt. Jeder unnöthige Luftzutritt ist sorgfältig auszuschliessen, da das Oel begierig Sauerstoff anzieht und verharzt. Wird das bei dem Trocknen tief braun gewordene Oel nunmehr in einem Strom von Wasserstoffgas destillirt, so erhält man eine fast farblose Flüssigkeit, welche ziemlich constant bei 129° siedet. Die Ausbeute beträgt in einer gut geleiteten Operation etwa 8 pCt. des angewendeten Pyridins. Der Rest ist in der gleichzeitig gebildeten braunen Masse enthalten, deren Untersuchung einer späteren Zeit vorbehalten bleiben muss.

Das stechend riechende Oel ist eine höchst veränderliche Substanz. Werden einige Tropfen in eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre gebracht, so steigt das Quecksilber rasch, indem eine tiefbraune zähe Flüssigkeit entsteht. Mit Brom und Jod bildet das Oel alsbald unter Wärmeentwicklung amorphe unlösliche Substanzen. Auch beim Zusammentreffen mit Schwefel erhitzt es sich und erzeugt ein ähnliches Product. Mit Schwefelkohlenstoff und mit den Mercaptanen vereinigt es sich ebenfalls; allein keine von allen diesen Verbindungen besitzt Eigenschaften, welche zu einer näheren Untersuchung einluden. Mit concentrirter Salzsäure übergossen, verwandelt sich das Oel in eine braune Gallerte, welche, offenbar ein salzsaures Salz, in viel Wasser löslich ist. Auf Zusatz von Natriumhydroxyd zu der salzsauren Lösung erscheint der charakteristische Geruch des ursprünglichen Oels nicht wieder, dagegen entsteht ein gelatinöser, an Thonerdehydrat erinnernder Niederschlag. Die salzsaure Lösung des Oels liefert mit Platinchlorid einen schmutzig gelben amorphen Niederschlag. Mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt, liefert das Oel, neben einer braunen ulminartigen Substanz, erhebliche Mengen von Methylamin.

Bei der Analyse des Oels wurden folgende Zahlen erhalten:

| | I | II | III | IV |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| Kohle | 74.79 | 74.97 | 75.00 | 75.44 |
| Wasserstoff | 8.32 | 8.89 | 9.04 | 8.95 |

Für Analyse IV war das Oel über Natrium destillirt worden. Aus den angeführten Zahlen lässt sich eine Formel nicht ohne Weiteres ableiten. Mit Berücksichtigung der weiter unten bei der Analyse der entsprechenden Amylverbindung erhaltenen Zahlen bin ich geneigt für die neue Verbindung die Formel



anzunehmen, welche folgende Werthe verlangt:

| | Theorie | | Mittel der Versuche |
|----------------|---------|--------|---------------------|
| C ₉ | 72 | 75.79 | 75.05 |
| H ₉ | 9 | 9.48 | 8.80 |
| N | 14 | 14.73 | |
| | 95 | 100.00 | |

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Aethylpyridylammoniumjodid.

Die Reaction verläuft genau wie bei der entsprechenden Methylverbindung. Der charakteristische Geruch des gebildeten Oeles gleicht so sehr demjenigen des Methylderivats, dass ich einen Augenblick glaubte, es sei derselbe Körper entstanden, wie in dem vorher beschriebenen Versuche, das Product mithin von der Alkylgruppe unabhängig. Allein die Verschiedenheit wurde alsbald durch die Bestimmung des Siedepunktes festgestellt. Die Aethylverbindung siedet bei 148°. Auch ist die Ausbeute etwas besser. Sie beträgt beiläufig 10 pCt. des angewendeten Pyridins. Die Aethylverbindung ist bis jetzt nicht analysirt worden.

Dasselbe gilt von einer Allylverbindung, welche aus Allylpyridylammoniumjodid, und einer Aethylenverbindung, welche aus dem Aethylenpyridylammoniumbromid unter ganz ähnlichen Bedingungen gewonnen wird. Beide besitzen, obwohl etwas modificirt, den stechenden Geruch des Methyl- und Aethylderivats.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Amylpyridylammoniumhydroxyd.

Um die Natur der sonderbaren Verbindungen, welche sich in den beschriebenen Processen bilden, aufzuklären, wurden die Versuche in der Amylreihe wiederholt. Der höhere Siedepunkt, welchen die hier sich bildende Verbindung haben musste, konnte die Reindarstellung erleichtern; des höheren Moleculargewichts des Körpers wegen war eine etwas grössere Ausbeute zu erwarten, auch liess sich hoffen, dass der schon etwas schwerfälligere Amylkörper sich nicht so leicht verändern werde. Diese Hoffnung ist auch theilweise in Erfüllung gegangen. Es wurden zumal bis zu 12 pCt. des angewendeten Pyridins von der neuen Verbindung erhalten.

Wird das Amylpyridylammoniumsalz in der beschriebenen Weise mit Kaliumhydroxyd zerlegt, so zeigt die entstehende öartige Verbindung noch immer den charakteristischen Geruch der niederen Ho-

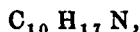
mologen, der aber nur noch beim Erwärmen mit grösserer Schärfe auftritt.

Der Siedepunkt derselben liegt zwischen 201 und 203°. Eine Verunreinigung mit Pyridin ist daher ausgeschlossen. Gegen Sauerstoff erweist sich auch die Amylverbindung noch sehr empfindlich. Sauerstoff, über Quecksilber mit dem Oele in Berührung gebracht, wird bis zur letzten Blase absorbiert, indem ein braunes Harz entsteht. Dagegen zeigt die Amylbase die willkommene Eigenschaft, sich in Salzsäure zu lösen, ohne verändert zu werden. Aus dieser Lösung kann sie durch Zusatz eines Alkalis als Oel mit ihrem charakteristischen Geruch und allen ihren Eigenschaften wieder gewonnen werden. Erhitzt man aber die Lösung in concentrirter Salzsäure unter Druck mehrere Stunden lang auf 180°, so erfolgt eine Umbildung, wie in der Methylreihe. Neben einer humusartigen Substanz wird Amylamin in erheblicher Menge gebildet. Die so erhaltene Base wurde durch die Analyse des Platinsalzes identificirt. Der Versuch gab 33.22 pCt. Platin, das Amylaminplatin Salz enthält 33.61 pCt.

Bei der Analyse der Amylverbindung wurden folgende Zahlen erhalten:

| | I | II | III | IV | V |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| C | 78.51 | 78.4 | 78.68 | 78.34 | — |
| H | 11.09 | 11.36 | 11.55 | 11.16 | — |
| N | — | — | — | — | 10.21 |

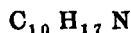
Aus diesen Zahlen berechne ich die Formel



welche folgende Werthe verlangt:

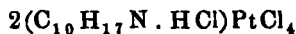
| | Mittel der Versuche | | |
|-----------------|---------------------|--------|-------|
| C ₁₀ | 120 | 79.47 | 78.48 |
| H ₁₇ | 17 | 11.25 | 11.29 |
| N | 14 | 9.28 | 10.21 |
| | 151 | 100.00 | |

Man sieht, der Kohlenstoff, welchen die Analyse geliefert hat, bleibt um ein ganzes Procent hinter dem berechneten zurück. Auch würde ich Anstand nehmen, die Formel



als den Ausdruck für die Zusammensetzung des Körpers gelten zu lassen, wenn sie nicht in der Analyse der Platinverbindung eine willkommene Bestätigung fände.

Diese Platinverbindung wird als gelber amorpher Niederschlag auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung gefällt. Der selbe wurde bei 100° getrocknet. Das Salz wurde dreimal dargestellt und die drei Präparate zu den folgenden Analysen verwendet, deren Ergebnisse ich mit den für die Formel

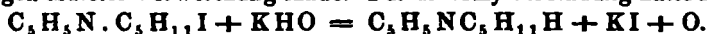


berechneten Werthen zusammenstelle.

| | Theorie | | Versuch | | | | | | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | I | II | III | IV | V | VI | VII |
| C ₂₀ | 240 | 33.62 | 34.26 | 34.04 | — | — | — | — | — |
| H ₃₆ | 36 | 5.04 | 5.16 | 5.41 | — | — | — | — | — |
| N ₃ | 28 | 3.92 | — | — | — | — | — | — | — |
| Pt | 197 | 27.59 | — | — | 27.31 | 27.43 | 27.28 | 27.42 | 27.23 |
| Cl ₆ | 213 | 29.83 | — | — | — | — | — | — | — |
| | 714 | 100.00 | | | | | | | |

Bedenkt man, dass auch die Amylverbindung immer noch mit Begierde Sauerstoff anzieht, so erklärt sich wohl der bei der Analyse des Oeles selber auftretende Kohlenstoffverlust in ungezwungener Weise. Durch ähnliche theilweise Oxydation wird denn auch die Abweichung der für die Methylverbindung (S. 1499) gefundenen und berechneten Zahlen eine Erklärung finden.

Wird die oben angenommene Formel, welche ich angesichts der schwankenden Versuchszahlen nicht ohne Zurückhaltung gebe, durch weitere Versuche bestätigt, so würde sich die Bildung der Amylverbindung, sowie sämtlicher analoger Verbindungen, durch die Annahme erklären, dass 1 Molecul der betreffenden Jodide sich mit 1 Molecul Kaliumhydroxyd in der Weise umsetzt, dass sich die stechend riechende Verbindung und Jodkalium bilden, während der Sauerstoff des Kaliumhydroxyds in der gleichzeitig entstandenen ulminartigen Materie Verwerthung fände. Für die Amylverbindung hätte man



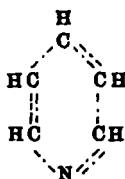
Ganz ähnlich würden die Methyl- und Aethylverbindungen zusammengesetzt sein. Man hätte die Reihe

Methylverbindung, $C_5H_5NCH_3H$

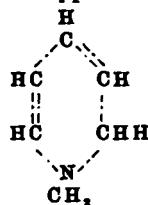
Aethylverbindung, $C_5H_5NC_2H_5H$

Amylverbindung, $C_5H_5NC_5H_{11}H$,

und wenn man die ziemlich allgemein angenommene ringförmige Bildung des Pyridins gelten lassen will, so wären die riechenden Verbindungen einfach durch die Lösung einer Doppelbindung entstanden.



Pyridin



Hydromethylpyridin

Die Versuche, auf welche sich die im Vorhergehenden mitgetheilten Auffassungen stützen, lassen vieles zu wünschen übrig. Die Schwierigkeiten, welche sich der Untersuchung entgegenstellen, sind theilweise in der Veränderlichkeit der neuen Körper begründet, sie werden aber auch ganz besonders durch den verhältnissmässig kleinen Maassstab

bedingt, in dem man arbeiten muss. Ich habe bereits auf die reichlichen Quantitäten von Pyridin hingewiesen, die ich der Güte des Hrn. Dr. Krämer verdanke, aber trotzdem habe ich niemals über nur einigermassen erhebliche Mengen der neuen Körper verfügt. Es hat daher an Versuchen, die Ausbeute zu erhöhen, begreiflich nicht gefehlt. Da sich bei der Bildung der Verbindung der Sauerstoff des Kaliumhydrats auf einen Theil der Substanz zu werfen scheint, so lag der Gedanke nahe, diesen Sauerstoff durch den Zusatz leichtoxydirbarer Materien, Zinkstaub, Zinnchlorür und dergl., zu fixiren.

Es hat sich aber auf diesem Wege die Ausbeute nicht vermehren lassen.

Auch die Anwendung von Reductionsmitteln in wässriger Lösung hat den erwünschten Erfolg nicht erzielt. Bei diesen Versuchen sind aber einige bemerkenswerthe Erscheinungen beobachtet worden, die hier noch erwähnt werden sollen.

Einwirkung von Natriumamalgams auf Methylpyridylammoniumjodid.

Eine kalte, wässrige Lösung dieses Salzes färbt sich, mit dem Amalgam in Berührung gebracht, alsbald blau; gleichzeitig scheiden sich an dem Metalle farblose Oeltröpfchen aus, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit bald zu einer farblosen Schicht vereinigen. Diese Substanz besitzt ebenfalls einen eigenthümlichen, scharfen, die Schleimhäute heftig reizenden Geruch, welcher besonders beim Erhitzen stark hervortritt; derselbe zeigt aber keinerlei Aehnlichkeit mit demjenigen der Hydroalkylkörper, welche ich oben beschrieben habe. In der Kälte erstarrt das Oel allmählich zu einer krystallinischen Masse. Diese wurde von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Alkohol gewaschen, alsdann in Aether gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. So wurden schöne, grosse, farblose Krystalle erhalten, welche sich aber schnell verändern. Selbst unter dem Recipienten der Luftpumpe werden sie schon über Nacht schwarz und sind bald darauf zu einer schwarzen, zähen Masse zerflossen. Die frisch bereiteten Krystalle lösen sich langsam in Salzsäure auf, bei dieser Lösung erleiden sie aber schon eine tiefgehende Veränderung; Alkalien fällen aus der Lösung eine gelatinöse Materie, von der ursprünglichen ganz und gar verschieden. Mit Platinchlorid liefert die salzsaure Lösung einen amorphen, gelben Niederschlag. Bemerkenswerth ist das Verhalten der Krystalle zu einer Lösung von Silbernitrat. Aus dieser Lösung scheiden sie schon in der Kälte, schneller bei gelindem Erwärmen eine reichliche Menge metallischen Silbers aus. Entfernt man den Ueberschuss des Silbers mit Salzsäure, so liefert die Lösung mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher an seiner äusseren Erscheinung und durch die Analyse als das Platinsalz des

Methylpyridylammoniums erkannt wurde. Es wurden nämlich 32.59 pCt. Platin gefunden, während die Formel 32.83 pCt. verlangt.

Die Lösungen des Aethyl- und Amylpyridylammoniumjodids verhalten sich gegen Natriumamalgam gerade so wie die der Methylverbindung; indessen sind die gebildeten Verbindungen bisher nur im flüssigen Zustande beobachtet worden. Beide zeigen gegen Silbernitrat dasselbe charakteristische Verhalten. Aus beiden wird unter Ausscheidung von metallischem Silber die ursprüngliche Materie zurückgebildet. Die Zurückbildung wurde in beiden Fällen durch die Darstellung und Analyse der betreffenden Platinsalze festgestellt. Beide Salze sind gut krystallisirt. Das Platinsalz der Aethylverbindung gab bei der Analyse 31.33 pCt. Platin, während die Theorie 31.37 verlangt. Bei der Analyse des Platinsalzes der Amylverbindungen wurden 27.55 pCt. Platin erhalten; dem Salze des Amylpyridylammoniums entsprechen 27.66 pCt.

Die durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf die Jodide des Methyl-, Aethyl- und Amylpyridylammoniums entstehenden Verbindungen sind so veränderlich, dass ich nicht im Stande gewesen bin, ihre Zusammensetzung festzustellen; um so erfreulicher war es, dass die analoge Behandlung der Benzylverbindung des Pyridins einen krystallischen Körper lieferte, welcher, obwohl immer noch sehr veränderlich, sich gleichwohl für die Analyse eignete.

Die Darstellung der Benzylverbindung ist derjenigen der Körper der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe vollkommen entsprechend. Der leichteren Beschaffbarkeit des Benzylchlorids halber geht man begreiflich in diesem Falle von dem Chloride des Benzylpyridylammoniums aus. Auch bei diesem Salze scheidet sich durch Eintragen von Natriumamalgam in die wässrige Lösung des Chlorids alsbald ein Oel aus, welches in Aether aufgenommen und mit absolutem Alkohol gefällt wird. Es scheiden sich schöne, kaum gefärbte Nadeln aus, die mit kaltem Alkohol gewaschen werden können. In heissem Alkohol lösen sie sich mit tiefbrauner Farbe auf, um sich beim Erkalten wieder ziemlich farblos abzusetzen. Man erleidet aber durch Umkrystallisiren einen nicht unerheblichen Verlust. Beim Trocknen unter der Luftpumpe werden die Krystalle, aber nur oberflächlich, dunkel, indem auch hier eine Oxydation unverkennbar ist.

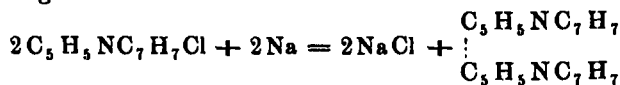
Bei der Analyse von Krystallen, die aus zwei verschiedenen Bereitungen stammten, wurden Zahlen erhalten, welche zu der Formel



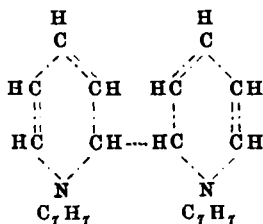
führen.

| | Theorie | | Versuch | |
|----------|------------------|-------|---------|-------|
| C_{24} | 288 | 84.71 | 84.23 | 83.95 |
| H_{24} | 24 | 7.05 | 7.23 | 7.31 |
| N_2 | 28 | 8.24 | — | — |
| | <hr/> 340 100.00 | | | |

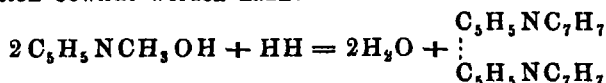
Hiernach wird bei der Bildung dieses Körpers einfach Chlor entzogen, und es legen sich alsdann zwei Molecule der entchlorten Verbindung aneinander:



In jedem der ringförmig gedachten Molecule wird eine Doppelbindung gelöst, und beide Reste haften dann aneinander. Die Benzylverbindung wäre hiernach:

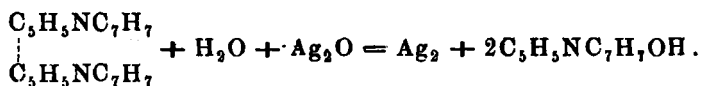


In der oben gegebenen Bildungsgleichung ist angenommen worden, dass das Chlor durch das Natrium entzogen werde. Das Chlor tritt jedenfalls schliesslich in der Form von Chlornatrium aus. Es ist aber doch wohl richtiger anzunehmen, dass es der durch das Amalgam entwickelte Wasserstoff ist, welcher das Chlor entfernt. Hierfür spricht einerseits die Thatsache, dass man die Doppelbasen durch Metalle, z. B. Zink in wässriger Lösung, nicht erhält, andererseits der Umstand, dass auch die durch Silberoxyd in Freiheit gesetzten Hydroxyde mit Natriumamalgam alsbald die Doppelbasen bilden. Hier erfolgt die Bildung unter Ausscheidung von Wasser, welche nur durch Wasserstoff bewirkt werden kann:



Auch die Benzylverbindung, ebenso wie die entsprechenden Glieder der Methyl, Aethyl- und Amylreihe, geht bei der Behandlung mit Silbernitrat leicht wieder in ein Salz der ursprünglichen Base zurück. Diese letztere ist ebenfalls durch eine Platinbestimmung identificirt worden. Das aus der zurückgebildeten Verbindung dargestellte schwerlösliche krystallinische Platinsalz hinterliess bei dem Verbrennen 25.98 pCt. Platin. Das Benzylpyridylplatinsalz enthält 26.19 pCt.

In welcher Weise erfolgt nun oben die Rückbildung der Monohydroxylverbindung aus dem Doppelmolecul? Ein Mol. Wasser und 1 Mol. Silberoxyd enthalten die Elemente von 1 Mol. Silber und zwei Hydroxylgruppen, durch deren Antritt die zusammengelagerten Fragmente wieder vervollständigt und einer gesonderten Existenz fähig werden:



Es schien mir von Interesse, diese Rückbildung quantitativ zu verfolgen. Zu dem Ende wurden 0.3488 g der Benzylverbindung mit einer abgewogenen Menge Silbernitrat behandelt, das ausgeschiedene Silber abfiltrirt und das gelöst gebliebene als Chlorid gefällt. Es zeigte sich, dass 0.3611 g Silbernitrat für die Umwandlung verbraucht worden waren. Das Silber in dieser Menge würde als Oxyd 4.87 pCt. Sauerstoff enthalten haben. Der oben gegebenen Gleichung nach hätten 4.70 pCt. verbraucht werden müssen.

Nach diesem Ergebnisse kann die Natur des durch Natriumamalgam aus der Benzylverbindung gebildeten Productes nicht zweifelhaft sein, und es versteht sich von selbst, dass auch den in der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe gebildeten Körpern eine ähnliche Constitution zukommen muss. Es verdient hier daran erinnert zu werden, dass Anderson bereits aus dem Pyridin selbst durch Natrium ein Doppelpyridin, ein Dipyridin, dargestellt hat, welches sich indessen der hier beschriebenen Klasse von Verbindungen nicht direct anschliesst.

Noch will ich bemerken, dass sich die Doppelbasen bei der Einwirkung der Salzsäure in hoher Temperatur ganz ähnlich verhalten wie die Hydroalkylpyridine. Es entstehen humusartige Verbindungen, während die Alkylgruppen in der Form primärer Alkylamine austreten. Die Bildung derselben wurde sowohl in der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe, als auch in der Benzylreihe nachgewiesen. Das im letzteren Falle erzeugte Benzylamin wurde noch besonders durch die Analyse des Platinsalzes identificirt. Der Versuch gab 31.25 pCt. Platin, während das Benzylamin-Platinsalz 31.47 pCt. enthält.

Schliesslich soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich, so weit meine Untersuchungen reichen, die Alkyljodide der Homologen des Pyridins sowohl gegen Natriumhydroxyd als auch gegen Natriumamalgam gerade so verhalten, wie die Alkyljodide des Pyridins. Die Versuche sind zumal mit Picolin und Lutidin angestellt worden. In allen Fällen, welche untersucht wurden, zeigten sich vollkommen ähnliche Erscheinungen, da aber die Natur des Picolins sowohl, als des Lutidins, mit welchen gearbeitet wurde, nicht mit Sicherheit festgestellt war, so unterlasse ich, an dieser Stelle auf weitere Einzelheiten einzugehen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Hrn. N. Nagai, dessen Hilfe ich schon mehrfach dankbar anzuerkennen hatte, für die auch bei den beschriebenen Versuchen von Neuem bewährte Ausdauer, Sachkenntniss und Geschicklichkeit meinen besten Dank auszusprechen.